

SÉRIE A, N° 1596

N° D'ORDRE :

2462

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice BEAUVILAIN

Ingénieur des Arts et Métiers,
Diplômé de l'École Supérieure d'Électricité.

1^{re} THÈSE. — MESURE EN HAUTE FRÉQUENCE DE LA CONSTANTE
DIÉLECTRIQUE DE QUELQUES SELS MINÉRAUX EN
SOLUTION DILUÉE DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Décembre 1935 devant la Commission d'examen

MM. CH. FABRY *Président.*

E. DARMOIS } *Examineurs.*
F. CROZE }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

SÉRIE A, N° 1596

N° D'ORDRE :

2462

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice BEAUVILAIN

Ingénieur des Arts et Métiers,
Diplômé de l'École Supérieure d'Électricité.

1^{re} THÈSE. — MESURE EN HAUTE FRÉQUENCE DE LA CONSTANCE
DIÉLECTRIQUE DE QUELQUES SELS MINÉRAUX EN
SOLUTION DILUÉE DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Décembre 1935** devant la Commission d'examen

MM. CH. FABRY *Président.*

E. DARMOIS.....

F. CROZE } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
H. LEBESGUE.	GOUSAT.	BLAISE.
A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
A. LEDUC.	GUILLET.	JANET
Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		E. VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	A. GUILLIERMOND.	† Botanique (P. C. B.).
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
H. ABRAHAM.....	† Physique.	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
M. MOLLIARD.....	† Physiologie végétale.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
L. LAPICQUE.....	† Physiologie générale.	M. FRÉCHET.....	† Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	E. ESCLANGON.....	† Astronomie.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
Charles FABRY.....	† Physique.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ.....	† Zoologie.	F. FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	P. JOB.....	Chimie générale.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	PRENANT.....	Zoologie.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	COMBES.....	Botanique.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	† Calcul différentiel et calcul intégral.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
E. DARMOIS.....	Physique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	† Radioactivité	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. B.).	CROZE.....	Physique.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MA MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE



A MES PROFESSEURS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

MESURE EN HAUTE FRÉQUENCE DE LA CONSTANCE DIÉLECTRIQUE DE QUELQUES SELS MINÉRAUX EN SOLUTION DILUÉE DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS

Par MAURICE BEAUVILAIN

Ingénieur des Arts et Métiers, diplômé de l'École Supérieure d'Électricité

INTRODUCTION

La mesure de la constante diélectrique des électrolytes a fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats diffèrent avec les méthodes et les expérimentateurs. C'est ainsi qu'en augmentant la concentration en corps dissous, certains ont constaté un accroissement du pouvoir inducteur spécifique ; d'autres au contraire une décroissance linéaire, d'ailleurs plus ou moins intense ; d'autres encore une diminution suivie d'une augmentation. Ces divergences proviennent de ce que chaque méthode possède un point faible, généralement dû à la conductibilité des solutions.

Nous avons étudié plusieurs procédés de mesure en haute fréquence, et le meilleur nous a paru être la méthode de la résonance de la tension aux bornes du condensateur d'un circuit oscillant. Aussi avons-nous utilisé cette méthode pour étudier l'action de quelques sels minéraux sur la constante diélectrique de l'eau et de quelques autres solvants.

Cette étude est divisée en sept chapitres :

- I. Etude du condensateur qui contient le liquide ;
 - II. Etude succincte de quelques méthodes en haute fréquence ;
 - III. La méthode de résonance de tension ;
 - IV. Montages et appareils ;
 - V. Mode opératoire ;
 - VI. Résultats ;
 - VII. Comparaison et interprétation des résultats.
-

CHAPITRE PREMIER

Etude du condensateur qui contient le liquide.

1. Impédance du condensateur. — Considérons deux électrodes immergées dans un électrolyte, entre lesquelles nous maintenons une différence de potentiel alternative de pulsation ω et de valeur efficace U ; l'expérience montre que le liquide est traversé par un courant I déphasé de l'angle φ en avant de U . Les caractéristiques du circuit sont l'impédance $Z = \frac{U}{I}$ et le facteur de puissance $\cos \varphi$.

Il est possible de trouver une infinité de combinaisons de résistances et de capacités, telles que chacun des circuits ainsi réalisés soit aussi caractérisé par les grandeurs Z et $\cos \varphi$. L'association en parallèle d'une résistance ρ et d'une capacité γ est la plus simple et la plus symétrique de ces combinaisons. C'est aussi l'image la plus exacte du phénomène physique, ρ et γ étant respectivement proportionnelles à la résistivité et à la constante diélectrique du liquide. Nous verrons plus loin sous quelles réserves ce schéma représentatif est correct.

L'impédance imaginaire du condensateur est donnée par :

$$\frac{1}{z} = \frac{1}{\rho} - \frac{\gamma\omega}{j}$$

où $j = \sqrt{-1}$. On trouve :

$$z = \frac{\rho}{1 + \rho^2 \gamma^2 \omega^2} - j \frac{\rho^2 \gamma \omega}{1 + \rho^2 \gamma^2 \omega^2}$$

L'impédance du condensateur est :

$$(1) \quad Z = \frac{\rho}{\sqrt{1 + \rho^2 \gamma^2 \omega^2}}$$

et l'angle de déphasage est donné par :

$$(2) \quad \operatorname{tg} \varphi = - \rho \gamma \omega$$

2. Définition de la constante diélectrique. — Pour tenir compte de la conductibilité et dans le but de simplifier les calculs (3), M. Debye pose la constante diélectrique comme grandeur imaginaire : $D = D' - j D''$. Un calcul facile montre que :

$$D'' = \frac{1}{\rho \gamma_0 \omega},$$

$$D' = \frac{\gamma}{\gamma_0}.$$

Dans ces deux expressions, γ_0 désigne la capacité du condensateur dans le vide ; pratiquement, c'est la même valeur que dans l'air.

D' est ce qu'on appelle couramment la constante diélectrique, et sa détermination demande deux mesures de capacités : celle de la capacité γ d'un condensateur contenant le liquide à étudier, en présence de la résistance de fuite ρ inséparable ; et celle de la capacité γ_0 du même condensateur vide. Dans ce qui suit, nous désignerons par D la constante diélectrique ainsi définie.

3. Relation fondamentale. — Soit un liquide donné, caractérisé par sa conductibilité c et par sa constante diélectrique D ; supposons constante la pulsation des oscillations. Pour un condensateur plan dont les électrodes de surface S sont distantes de e , nous avons :

$$\gamma = \frac{DS}{4\pi e},$$

$$\rho = \frac{1}{c} \frac{e}{S},$$

d'où, en multipliant membre à membre :

$$(3) \quad \rho\gamma = \frac{D}{4\pi c}.$$

On démontre qu'il en est de même pour un condensateur de forme quelconque (1). Le produit $\rho\gamma$ est donc constant, et par suite l'impédance Z est proportionnelle à ρ , mais le déphasage est constant pour un liquide et une fréquence donnés. Il est donc superflu de modifier la forme, les dimensions ou l'écartement des électrodes dans le but de faire varier le déphasage. Ces résultats découlent immédiatement des relations (1) et (2). D'autre part, γ est petite lorsque ρ est grande; il en résulte qu'on est d'autant moins gêné dans les mesures que la quantité mesurée est plus petite. D'où la quasi-nécessité d'utiliser deux méthodes pour mesurer séparément ρ et γ .

4. Choix de la fréquence. — Lors de la mesure simultanée de ρ et γ , le maximum de précision et de commodité est atteint lorsque les composantes active et réactive du courant sont égales, c'est-à-dire lorsque $\operatorname{tg} \varphi = 1$; d'où la condition :

$$(4) \quad \frac{D\omega}{4\pi c} = 1$$

qui détermine la fréquence à adopter.

Exprimons γ en centimètres, c en ohms⁻¹ cm⁻¹; il vient :

$$(5) \quad \omega = 11,3 \cdot 10^{12} \frac{c}{D}.$$

Exemple : pour le chlorure de potassium en solution dans l'eau, $D = 80$ en première approximation; d'où le tableau :

TABLEAU I

Concentration M/1000 par l.	Conductibilité ohms ⁻¹ cm ⁻¹	Fréquence périodes	Longueur d'onde mètres
1	0,147. 10 ⁻³	3,32. 10 ⁶	50
5	0,621. 10 ⁻³	14. 10 ⁶	21,5
10	1,418. 10 ⁻³	31, 9. 10 ⁶	9,5

Pour opérer à fréquence constante, on devrait choisir une longueur d'onde de 21 m. 50. Les phénomènes de propagation rendent délicate l'utilisation de longueurs d'onde aussi faibles. Au lieu de mesurer les deux composantes de l'impédance par la même méthode, nous chercherons à éliminer celle des deux composantes qui nuit à la mesure de l'autre.

5. Etude pratique du condensateur. — Pour des raisons évidentes, le liquide ne remplit pas entièrement le condensateur; à la capacité a due à la présence du liquide s'ajoutent les capacités des parties non immergées des électrodes et des fils de connexion. Soit b leur somme. Nous mesurons donc : $\gamma = a + b$. Le condensateur vide, cette capacité devient : $\gamma_0 = a_0 + b$ et nous avons :

$$D = \frac{a}{a_0} \neq \frac{\gamma}{\gamma_0}.$$

Il y a donc lieu d'éliminer la capacité b .

6. Mesure relative. — On fait trois mesures, le condensateur d'abord vide, puis contenant un liquide étalon de constante diélectrique connue D_1 , et enfin contenant le liquide à étudier. On obtient les capacités :

$$\begin{aligned}\gamma_0 &= a_0 + b, \\ \gamma_1 &= D_1 a_0 + b, \\ \gamma &= D a_0 + b,\end{aligned}$$

d'où l'on tire aisément la relation :

$$D = (D_1 - 1) \frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_1 - \gamma_0} + 1.$$

C'est une méthode utilisée par Nernst. On peut aussi poser, A, B, C désignant des constantes :

$$\frac{1}{\gamma} = A + \frac{B}{D} + \frac{C}{D^2}$$

et déterminer les constantes au moyen de solutions étalons (17).

7. **Mesure absolue.** — Supposons que la capacité a_0 puisse devenir a'_0 , la capacité b restant inchangée; nous mesurons :

$$\gamma_0 = a_0 + b,$$

$$\gamma'_0 = a'_0 + b,$$

le condensateur étant vide, et :

$$\gamma = Da_0 + b,$$

$$\gamma' = Da'_0 + b,$$

le condensateur contenant le liquide étudié; nous avons :

$$(6) \quad D = \frac{\gamma - \gamma'}{\gamma_0 - \gamma'_0}.$$

On peut aussi faire une mesure relative :

$$(7) \quad \frac{D}{D_1} = \frac{\gamma - \gamma'}{\gamma_1 - \gamma'_1}.$$

Nernst mesurait la différence des capacités présentées par un condensateur cylindrique pour les deux positions de l'électrode interne a (fig. 1).

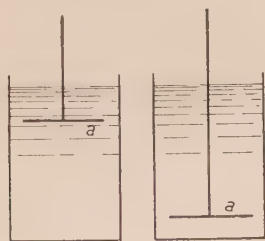


Fig. 1.

M. Darbord a repris sous une forme ingénieuse le procédé de Nernst (4) : il a utilisé le condensateur représenté figure 2. Une rotation de 180° de l'électrode centrale modifie la capacité due à la présence du liquide sans changer la capacité résiduelle. L'étranglement b , où les lignes de force sont sen-

siblement radiales, joue un rôle essentiel : il divise le condensateur en deux régions distinctes au point de vue lignes de force ; le niveau du liquide peut être quelconque pourvu qu'il soit au-dessus de l'étranglement b .

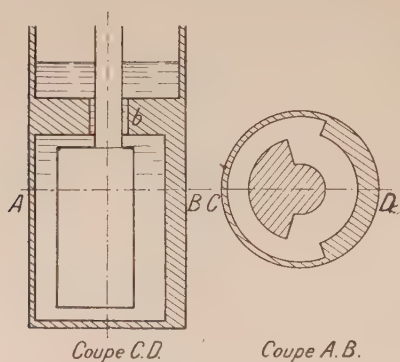


Fig. 2.

Nous utiliserons un condensateur cylindrique dont l'électrode centrale est mobile, analogue à celui de Nernst. On en trouvera plus loin la description détaillée.

CHAPITRE II

Etude succincte de quelques méthodes en haute fréquence.

8. Les méthodes de mesure de la capacité γ . — Nous allons examiner rapidement quelques méthodes de mesure en haute fréquence :

- 1^o Méthode du pont de Wheatstone;
- 2^o Méthode de résonance de courant;
- 3^o Méthode de résonance de tension;
- 4^o Méthode de battements;
- 5^o Méthode du circuit équivalent.

Les quatre dernières méthodes utilisent un circuit oscillant.

9. Méthode du pont de Wheatstone (13, 14, 23). — Le schéma de principe est donné ci-contre (fig. 3); les bras de proportion r_1 et r_2 sont égaux, de même que ceux du pont de terre r_3 et r_4 . Les équations d'équilibre sont :

$$\begin{array}{ll} \rho = R, & \gamma + C = K, \\ \rho' = R', & \gamma' + C' = K, \end{array}$$

correspondant aux deux positions de l'électrode mobile du condensateur qui contient le liquide. On en tire :

$$\gamma - \gamma' = C' - C.$$

La source, les éléments du pont, le récepteur doivent être séparément blindés : les bras égaux doivent avoir même capacité et même inductance. La difficulté réside dans la réalisa-

tion de la résistance réglable R , qui doit posséder une inductance nulle ou négligeable et une capacité sinon négligeable tout au moins constante, car la méthode repose sur la constance de K . Cette réalisation peut se tenter de trois façons :

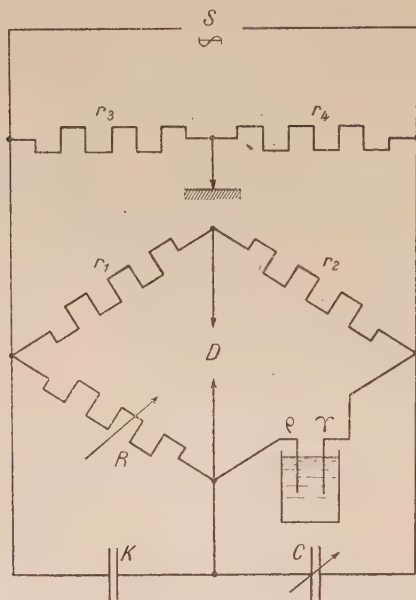


Fig. 3.

1° Il est possible d'utiliser l'espace filament-plaque d'une diode en effectuant le réglage par le chauffage du filament (9). L'inconvénient est la valeur assez élevée de la limite inférieure de la résistance réalisable, ce qui conduit à mesurer de faibles capacités en raison de la relation (3); d'autre part, le système d'alimentation de la diode constitue une énorme capacité perturbatrice.

2° Utilisation d'un fil très résistant, par exemple de chromel C (Ni : 65 o/o, Fe : 24 o/o, Cr : 11 o/o), de 0 mm. 03 de diamètre, dont la résistance est 1 540 ohms par mètre. Il

en faut 70 cm. environ pour construire une résistance variable de 0 à 1 000 ohms. Le blindage étant constitué par un tube de 3 cm. de diamètre, il existe entre le fil et la terre

une capacité répartie de : $\frac{L}{\text{Log}_e \frac{r_1}{r_2}} = \frac{70}{4,6 \log 1\,000} = 5 \text{ cm.}$

Cette capacité varie donc de 2 cm. 5 lorsque la résistance passe de 500 à 1 000 ohms ; il s'ensuit que la capacité K n'est

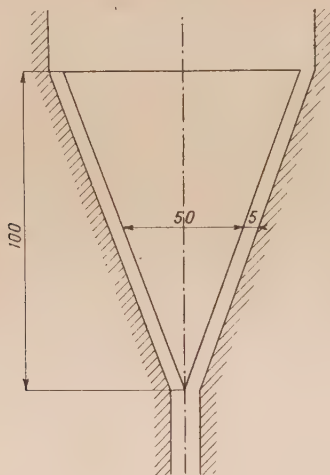


Fig. 4.

pas constante et l'erreur commise sur la mesure de $\gamma - \gamma'$ est 2 cm. 5. On modifierait peu ce nombre en choisissant comme blindage un tube de plus grand diamètre.

3° Choix d'une résistance liquide que l'on règle en déformant le vase qui la contient (14, 23). Par exemple on peut emplir d'une solution conductrice l'espace compris entre deux cônes mâle et femelle, et enfoncer plus ou moins le premier dans le second (fig. 4). Pour que la capacité due à la présence de l'électrolyte soit très petite, il faut utiliser un

liquide très conducteur et une constante de cuve $\frac{e}{S}$ très grande. L'encombrement et le centrage toujours délicat des cônes ne permettent pas d'obtenir une valeur très élevée de $\frac{e}{S}$; avec les dimensions données sur la figure 4, nous avons approximativement :

$$\frac{S}{e} = \frac{\pi \times 5 \times 0,3}{10},$$

$$\gamma = \frac{80}{4\pi} \frac{S}{e} = 5 \text{ cm.}$$

La variation de capacité de la résistance réglable est ici encore de 2 cm. 5 quand la résistance passe de 500 à 1 000 ohms. C'est donc la réalisation de la résistance réglable qui constitue le point faible de la méthode du pont.

10. Méthode de résonance de courant. — Le condensateur qui contient le liquide est placé en série dans un circuit

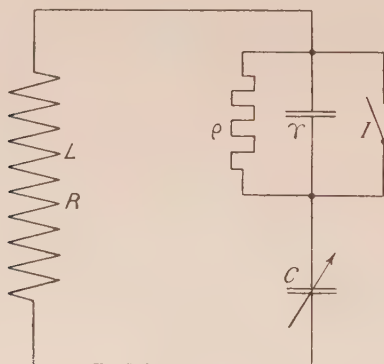


Fig. 5.

oscillant, et peut-être court-circuité par un interrupteur I (fig. 5). Avant l'ouverture de I l'impédance du circuit est : $R + j \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)$. A la résonance, $L\omega = \frac{1}{C\omega}$, et la résis-

tance du circuit, mesurée par variation de résistance (5) par exemple, est R_1 . Après l'ouverture de I, l'impédance devient :

$$R + \frac{\rho}{1 + \rho^2 \gamma^2 \omega^2} + j \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} - \frac{\rho^2 \gamma \omega}{1 + \rho^2 \gamma^2 \omega^2} \right).$$

Nous rétablissons la résonance :

$$L\omega = \frac{1}{C_2 \omega} + \frac{\rho^2 \gamma \omega}{1 + \rho^2 \gamma^2 \omega^2}$$

et mesurons la nouvelle résistance R_2 du circuit. En posant :

$$x = \rho \gamma \omega,$$

$$r = R_2 - R_1 = \frac{\rho}{1 + x^2},$$

$$A = \frac{1}{\omega} \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_2} \right) = \frac{\rho x}{1 + x^2},$$

il vient :

$$\rho = r + \frac{A^2}{r},$$

$$\gamma = \frac{A}{\omega(r^2 + A^2)}.$$

La précision dépend de l'acuité des courbes de résonance : la quantité r doit donc être faible. Au maximum de précision,

$$x = \rho \gamma \omega = 1,$$

il s'ensuit que :

$$r = A = \frac{\rho}{2}.$$

Si r est petit, les capacités C_1 et C_2 sont très voisines, et la mesure de A est peu précise. En résumé, cette méthode exige des mesures délicates de résistances, de capacités et de fréquences en valeur absolue.

11. Méthode de résonance de tension (15, 17, 20). — Le condensateur qui contient le liquide est placé en parallèle sur le condensateur d'un circuit oscillant (fig. 6). Nous verrons plus loin que la valeur de la capacité totale correspon-

nant à la résonance de la tension U aux bornes du condensateur est indépendante de la résistance de fuite ρ :

$$C_m + \gamma = \frac{L}{R^2 + L^2\omega^2}.$$

Il en résulte :

$$\gamma - \gamma' = C'_m - C_m.$$

L'inconvénient de cette méthode réside dans l'amortissement dû à la présence de ρ , et aussi dans la correction due à

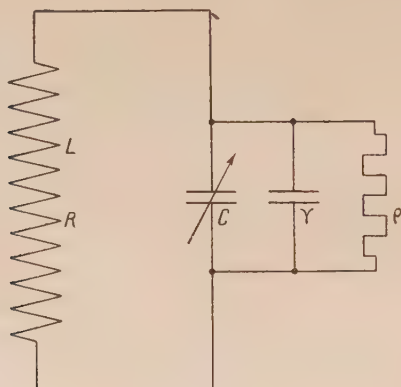


Fig. 6.

la self-induction des fils de connexion reliant les deux condensateurs.

12. Méthode de battements. — La fréquence propre du circuit oscillant de la figure 6 dépend de L , C , ρ et γ . Lorsqu'on déplace l'une des électrodes du condensateur qui contient le liquide, ρ et γ deviennent respectivement ρ' et γ' , et la fréquence est modifiée. Par le jeu d'une résistance accessoire r mise en parallèle sur l'ensemble des deux condensateurs, il est possible de maintenir constante la résistance équivalente à r et à ρ , ce qui se constate avec un pont à fréquence musicale. La variation de fréquence ne dépend donc plus que de

la capacité totale, et si la fréquence est maintenue constante par le réglage de C , nous aurons :

$$C_m + \gamma = C'_m + \gamma',$$

d'où :

$$\gamma - \gamma' = C'_m - C_m.$$

On peut entretenir les oscillations du circuit avec une triode, et constater que la fréquence est constante par une méthode de battements ; il faut tenir compte des conditions

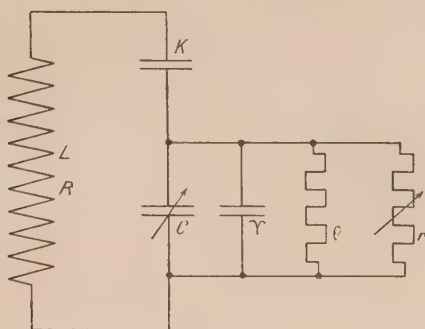


Fig. 7.

d'entretien des oscillations, et le schéma du circuit est donné figure 7. A cause de la présence de la capacité K , les variations de ρ et γ influent peu sur la fréquence : on n'obtient pas l'habituelle précision des méthodes de battements. De plus la réalisation de la résistance réglable r est un sérieux obstacle.

13. Méthode du circuit équivalent (9). — On réalise l'équivalence des circuits $\rho\gamma$ et Kr (fig. 8) en réglant K et r pour que la fréquence du circuit oscillant soit la même (méthode de battements), de même que l'intensité des oscillations (méthode du voltmètre amplificateur).

D'où :

$$\gamma - \gamma' = K' - K.$$

La difficulté est ici encore la réalisation de la résistance r .

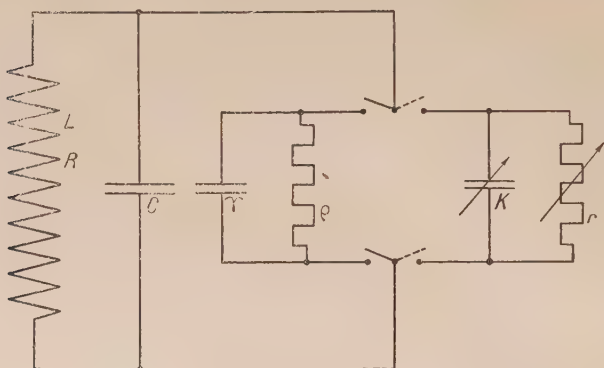


Fig. 8.

14. Méthode adoptée. — Nous avons essayé ces cinq méthodes, ce qui nous a conduits aux considérations suivantes :

1^o Ne pas utiliser de résistance réglable : les méthodes 1, 4 et 5 sont éliminées ;

2^o Ecarter les méthodes qui emploient une capacité connue en valeur absolue, car les conditions d'étalonnage et d'utilisation diffèrent toujours ; la méthode 2 est ainsi mise hors de cause

Nous avons donc choisi la méthode de résonance de tension.

Toutes les méthodes conviennent pour des liquides très peu conducteurs ; ceci se conçoit, car la difficulté est précisément due à la conductibilité du liquide. Nous avons étudié l'eau à l'aide de la méthode de résonance de courant.

Signalons qu'il existe des méthodes dites de force : la méthode électrométrique (19, 21), et celle de l'ellipsoïde (7).

CHAPITRE III

La méthode de résonance de tension.

15. Circuit oscillant ordinaire. — Soient L , C , R , les paramètres caractéristiques d'un circuit oscillant dont la bobine est le siège d'une force électromotrice induite de valeur efficace E et de la pulsation ω constantes. Nous supposons que le couplage entre la bobine et l'émetteur est très faible, que le courant est le même en tous les points du circuit, et que le condensateur ne donne lieu à aucune perte. La tension U aux bornes de la capacité C est donnée par :

$$U^2 = \frac{E^2}{C^2\omega^2R^2 + (CL\omega^2 - 1)^2}.$$

Considérons le cas où l'accord a lieu par variation de C , ce qui est le cas le plus fréquent ; U est maxima si le dénominateur de l'expression précédente est minimum, c'est-à-dire si :

$$C = C_m = \frac{L}{R^2 + L^2\omega^2},$$

la valeur correspondante de U est alors donnée par :

$$U_m^2 = \frac{E^2}{R^2} (R^2 + L^2\omega^2).$$

La résonance de courant donnerait :

$$C'_m = \frac{1}{L\omega^2},$$

$$U'_m = \frac{E^2 L^2 \omega^2}{R^2}.$$

En général, R^2 est négligeable devant $L^2\omega^2$; les résonan-

ces de courant et de tension ont alors lieu sensiblement pour la même valeur de C , et les tensions sont presque égales.

L'équation de la courbe de résonance de tension est :

$$y = \left(\frac{U}{U_m} \right)^2 = \frac{1}{\frac{\pi^2}{\delta^2} \left(\frac{C}{C_m} - 1 \right)^2 + 1}$$

où $\delta = \pi \frac{R}{L\omega}$ est le décrement logarithmique, la tension U correspondant à la capacité C , et U_m à C_m .

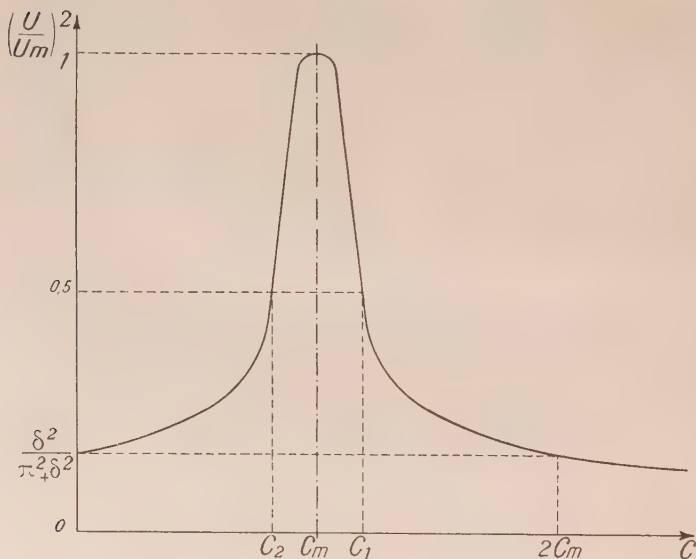


Fig. 9.

La courbe $y = f(C)$ est symétrique par rapport à la droite $C = C_m$ (fig. 9) ; soient C_1 et C_2 les capacités correspondant à $y = 0,5$, et telles que $C_1 > C_m > C_2$; le décrement logarithmique est donné par les relations :

$$\frac{\delta}{\pi} = \frac{C_m - C_2}{C_m} = \frac{C_1 - C_m}{C_m} = \frac{C_1 - C_2}{2C_m},$$

la résonance de courant donnerait :

$$\frac{\delta}{\pi} = \frac{C'_m - C'_2}{C'_2} = \frac{C'_1 - C'_m}{C'_1}.$$

On a parfois appliqué ces dernières relations à la résonance de tension; l'erreur commise est d'autant plus grande que le circuit est plus amorti.

16. Circuit oscillant avec résistance de fuite. — Considérons le circuit de la figure 6; la tension U aux bornes du condensateur est donnée par :

$$U^2 = \frac{E^2}{(R^2 + L^2\omega^2) \left(\frac{1}{\rho^2} + C^2\omega^2 \right) + 1 + \frac{2R}{\rho} - 2CL\omega^2}$$

Quand on accorde le circuit par variation de C , U est maxima pour la valeur suivante de la capacité C :

$$(8) \quad C = C_m = \frac{L}{R^2 + L^2\omega^2}$$

C'est précisément la même valeur que pour un circuit oscillant ordinaire. Nous en concluons que la valeur de la résistance de fuite ρ n'influe pas sur la capacité correspondant à la résonance de tension.

Soient C_1 et C_2 les capacités qui donnent la même valeur à la tension U ; en écrivant que $U_1 = U_2$, nous obtenons :

$$C_1 + C_2 = \frac{2L}{R^2 + L^2\omega^2} = 2 C_m.$$

Cette relation montre que la courbe de résonance est ici encore symétrique par rapport à la droite $C = C_m$. L'équation de cette courbe :

$$y = \left(\frac{U}{U_m} \right)^2 = f(C)$$

est aisée à obtenir; en faisant correspondre C_1 et C_2 à $y = 0,5$ on aboutit à la relation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho^2} \frac{(R^2 + L^2\omega^2)^2}{L^2\omega^2} + \left(1 + \frac{2R}{\rho} \right) \frac{R^2 + L^2\omega^2}{L^2\omega^2} &= \left(\frac{C_1}{C_m} - 1 \right)^2 + 1 \\ &= \left(\frac{C_2}{C_m} - 1 \right)^2 + 1. \end{aligned}$$

Utilisons une excellente bobine pour laquelle R^2 est négligeable vis-à-vis de $L^2\omega^2$. Connaissant L , ω , R , C_m , C_1 , C_2 , ρ est donnée par l'équation du second degré suivante :

$$\frac{L^2\omega^2}{\rho^2} + \frac{2R}{\rho} = \left(\frac{C_1}{C_m} - 1\right)^2 = \left(\frac{C_2}{C_m} - 1\right)^2.$$

Lorsque la résistance ρ est élevée, le terme $\frac{2R}{\rho}$ est négligeable devant l'unité, et l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{L\omega}{\rho} = \frac{C_1}{C_m} - 1 = 1 - \frac{C_2}{C_m},$$

mais on a sensiblement $L\omega = \frac{1}{C_m\omega}$, d'où finalement :

$$\frac{1}{\rho} = (C_1 - C_m)\omega = (C_m - C_2)\omega = \frac{1}{2} (C_1 - C_2)\omega.$$

La méthode de résonance de tension est une des rares méthodes qui permettent de mesurer en haute fréquence une résistance élevée.

17. Application à l'étude des électrolytes. — Il suffit d'utiliser le montage de la figure 6, et d'établir la résonance de U pour les deux positions données à l'électrode mobile ; les équations :

$$C_m + \gamma = C'_m + \gamma' = \frac{L}{R^2 + L^2\omega^2}$$

donnent :

$$(9) \quad \gamma - \gamma' = C'_m - C_m.$$

18. Correction pour la self-induction des fils de jonction. — Jusqu'ici, nous avons implicitement admis que l'inductance $l\omega$ des fils de jonction des deux condensateurs était nulle ; en réalité, l'impédance de la dérivation constituée par le condensateur qui contient le liquide et ses fils de connexion est :

$$\frac{\rho}{1 + \rho^2\gamma^2\omega^2} + j\left(l\omega - \frac{\rho^2\gamma\omega}{1 + \rho^2\gamma^2\omega^2}\right).$$

Nous allons chercher à déterminer les valeurs fictives d'une résistance et d'une capacité associées en parallèle, et telles que l'impédance résultante soit la même que celle qui précède. Soient x et y ces valeurs; nous obtenons le système :

$$\frac{x}{1 + x^2 y^2 \omega^2} = \frac{\rho}{1 + \rho^2 \gamma^2 \omega^2}$$

$$- \frac{x^2 y \omega}{1 + x^2 y^2 \omega^2} = l \omega - \frac{\rho^2 \gamma \omega}{1 + \rho^2 \gamma^2 \omega^2}.$$

La résolution est immédiate : en divisant les deux équations membre à membre, on obtient $xy\omega$; cette valeur portée dans la première relation donne x , et y se calcule ensuite aisément. Les quantités cherchées sont :

$$x = \rho(1 - \gamma l \omega^2)^2 + \frac{l^2 \omega^2}{\rho},$$

$$y = \frac{\gamma - \frac{l}{\rho^2(1 - \gamma' \omega^2)}}{1 - \gamma l \omega^2 + \frac{l^2 \omega^2}{\rho^2(1 - \gamma' \omega^2)}}.$$

On mesure donc $y - y'$ au lieu de $\gamma - \gamma'$.

La détermination exacte de $\gamma - \gamma'$ en fonction de $y - y'$ est longue et pénible. Nous verrons qu'un choix convenable des grandeurs ω , ρ , γ , l , permet de négliger les termes $\gamma l \omega^2$ et $\frac{l^2 \omega^2}{\rho^2}$ devant l'unité; on obtient alors :

$$y = \gamma - \frac{l}{\rho^2}.$$

$$(10) \quad \gamma - \gamma' = (C'_m - C_m) + \left(\frac{l}{\rho^2} - \frac{l}{\rho'^2} \right).$$

Si, dans le but de rendre $\gamma - \gamma'$ le plus grand possible, on fait γ' petite, donc ρ' grande en raison de la relation (3), la quantité $\frac{l}{\rho'^2}$ devient très faible, de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure; on peut la négliger, et en définitive :

$$(11) \quad \gamma - \gamma' = C'_m - C_m + \frac{l}{\rho^2}.$$

Nous verrons plus loin la mesure de ρ au moyen d'un pont à fréquence musicale, et la détermination assez délicate de l'inductance des fils de jonction.

CHAPITRE IV

Montages et appareils.

19. L'émetteur. — Le circuit de grille de la triode oscillatrice contient le circuit oscillant et une capacité shuntée de stabilisation (fig. 10). L'oscillateur est suivi d'un étage ampli-

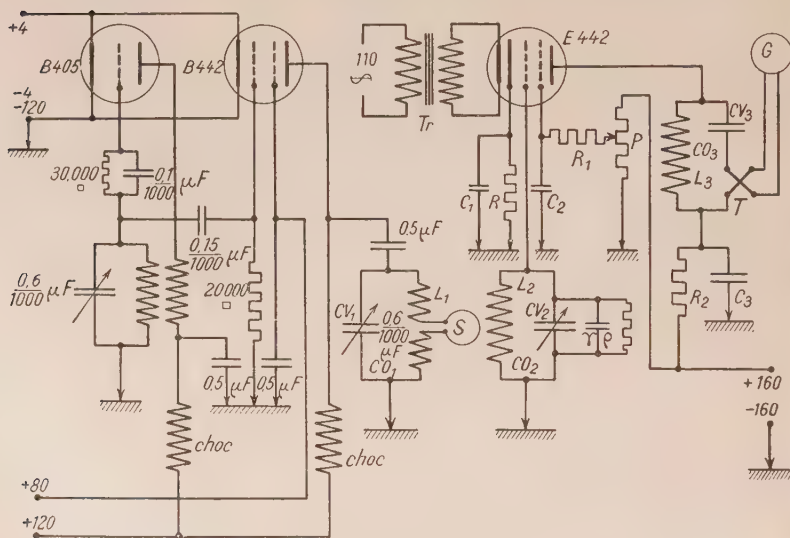


Fig. 10.

ficateur à résonance; au milieu de la bobine du circuit oscillant anodique est insérée une spire à grande surface constituée par un ruban circulaire en laiton; elle sert à exciter le circuit oscillant de mesure. Un potentiomètre

permet d'ajuster au mieux la tension de la grille écran. L'oscillateur est soigneusement blindé; l'alimentation complète se fait par accumulateurs; deux jeux de bobines suffisent à couvrir la gamme de 250 à 1800 kilopériodes.

20. Le circuit oscillant de mesure. — La carcasse de la bobine est en ébonite de bonne qualité non polie; elle est constituée par quatre règles parallèles assemblées à leurs extrémités par deux couronnes circulaires; nous avons enroulé, perpendiculairement à ces règles et sans le tendre, du fil de cuivre nu de 0 mm. 5 de diamètre, les spires étant maintenues en place par des encoches profondes de 3 à 5 mm., le pas de l'enroulement étant 4 mm. Le nombre de spires est 104, la longueur de la bobine 45 cm., sa section un carré de 10 cm. de côté, et son inductance totale 0,318 mH. La bobine est suspendue à 50 cm. au-dessus du montage; une pince à contact permet d'utiliser le nombre de spires voulu.

Le condensateur se compose de trois capacités groupées dans un carter métallique: deux fixes de 2,3354 et 2,3444 millièmes de microfarad, et une variable de 0,1254 à 3,1247. Cette dernière est munie d'un cadran à vernier donnant le dixième de degré et d'un mouvement démultiplié. La commande se fait au moyen d'une tige d'ébonite de 30 cm. environ. Le carter et le rotor du condensateur variable sont mis au sol; l'isolement est réalisé avec la stéatite: il est donc très soigné. L'appareil a été construit par « la Précision Electrique », et étalonné au laboratoire national de Radio-électricité (pont de Carey-Foster, 1000 périodes, température 18°).

21. L'amplificateur. — Nous avons utilisé un amplificateur à résonance à une lampe écran (Philips E 442) (fig. 10). La spire S du circuit oscillant CO_1 induit dans la bobine L_2 du circuit de mesure CO_2 une force électromotrice d'amplitude et de fréquence constantes. La tension aux bornes du con-

densateur CV_2 , en parallèle duquel est connecté le condensateur qui contient le liquide $\rho\gamma$, est directement transmise à la grille de commande. La résistance réglable R (maximum 1000 ohms) et le potentiomètre P (100.000 ohms) permettent d'ajuster au mieux la polarisation de la cathode et la tension de la grille écran. Le circuit oscillant anodique CO_3 contient un couple thermoélectrique T , lequel débite sur un galvanomètre G ; l'emplacement du couple n'est pas indifférent : le potentiel haute fréquence du système de mesure doit être le plus petit possible. Les circuits sont soigneusement découplés au moyen des condensateurs C_1, C_2, C_3 de 0,5 microfarad chacun, et des résistances R_1, R_2 , de 1000 ohms. La cathode est chauffée indirectement par le transformateur Tr de rapport 4/110; la haute tension est fournie par une batterie d'accumulateurs de 160 volts.

Nous avons utilisé :

Un thermo-élément de la Compagnie Radiotechnique, type C 4 ;

Résistance des secteurs : 18,5 à 22,5 ohms ;

Sensibilité : 4 à 7 mV sous 10 mA ;

Un galvanomètre Carpentier du type courant :

Résistance du cadre : 26 ohms ;

Sensibilité : 5 mm. 5 par microampère à 1 m. 50.

Dans ces conditions, au maximum d'amplification, la déviation θ du spot est 37 mm. pour une tension $U = 0,178$ volt efficace haute fréquence appliquée à la grille. Nous avons sensiblement :

$$\theta = KU^2,$$

$$K = 1170 \text{ mm. par volt}^2.$$

Nous avons préféré utiliser un thermo-élément plutôt qu'une lampe détectrice; dans ce dernier cas, la compensation du courant anodique est une source d'ennuis, et le courant détecté n'est pas rigoureusement proportionnel à la tension de grille. Dans le cas du couple, la déviation du

spot est proportionnelle au carré de la tension, ce qui est très pratique pour relever la courbe de résonance $U^2 = f(C)$; cette courbe est plus aiguë que la courbe $U = f(C)$, avantage très appréciable dans le cas présent où la résistance ρ amortit le circuit. L'inconvénient est la perte de puissance, la résistance du couple diminuant l'amplification. Enfin le condensateur variable CV_3 permet de modifier à volonté la sensibilité; ceci est très utile, car les valeurs très différentes que peut prendre la résistance ρ donneraient des déviations du spot d'ordres de grandeur très différents. L'amplificateur est placé dans une boîte en fer complètement close; le blindage du circuit anodique est très soigné; seul le circuit de mesure est à l'extérieur.

22. Perturbation causée par l'amplificateur. — L'espace filament-grille d'une lampe est sensiblement équivalent à une capacité de 15 cm. (y compris les capacités du culot et des connexions) shuntée par une résistance de l'ordre du mégohm; celle-ci n'intervient pas: c'est le principe même de la méthode. Quant à la capacité, elle s'ajoute, de même que la capacité propre de la bobine, à celle du condensateur CV_3 . Il est inutile de connaître ces capacités additionnelles, car elles s'éliminent de la différence $C_m - C'_m$. L'essentiel est qu'elles demeurent constantes au cours des mesures: il ne faut donc pas modifier la polarisation de la cathode ni la tension de la grille écran dans le but de faire varier l'amplification.

23. Le pont à fréquence musicale. — Nous avons utilisé le dispositif classique du pont de Wheatstone (fig. 11), avec la mise à la terre de Wagner (1). Les résistances fixes sont constituées par du fil de nickeline dont la résistance est 240 ohms par mètre, isolé à la soie, et enroulé de façon à supprimer la self-induction et à réduire les capacités entre spires. Voici les valeurs de ces résistances: $m = 609,4$;

$n = 610,5$; $a = 599,6$; $b = 599,9$ ohms. La résistance réglable R est une boîte de 11.110 ohms du type courant; la capacité variable C sert à réaliser l'équilibre en courant réactif. L'oscillateur est du type classique; les trois enroulements sont identiques et pris sur un transformateur téléphonique. La fréquence des oscillations est de 800 périodes environ. Le récepteur est constitué par un amplificateur

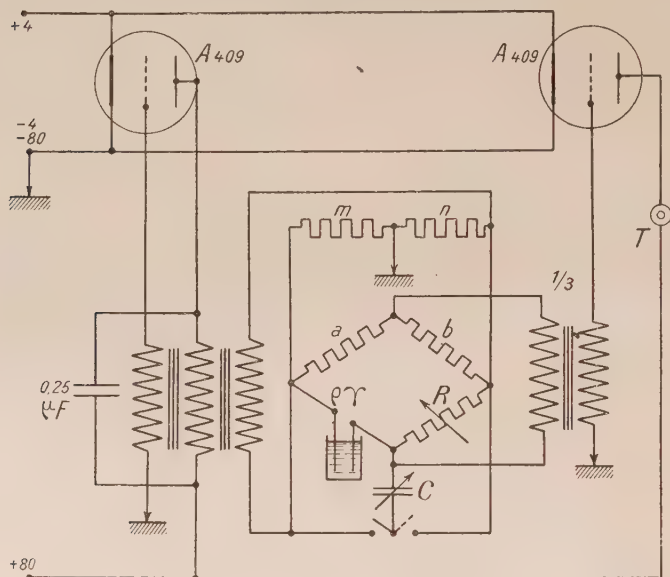


Fig. 11.

basse fréquence. Source, pont et récepteur sont séparément placés dans un blindage mis au sol. L'alimentation est assurée par des batteries de 4 et 80 volts communes à l'oscillateur et à l'amplificateur.

24. Le condensateur qui contient le liquide. — Nous avons utilisé un condensateur analogue à celui de Nernst (fig. 1), mais dépourvu de plaque terminale. Le récipient est un vase cylindrique en cristal à double paroi, les deux parties

s'assemblant par un rodage A, et muni d'un bouchon rodé B. Les électrodes (fig. 12) sont en platine iridié à 25-0/0; elles sont supportées par le bouchon et réalisent un condensateur cylindrique. L'électrode externe C est un tube de 0 mm, 1 d'épaisseur, portant aux extrémités d'une même génératrice deux petits fils D; ces amorces sont soudées à un tube de verre E, de 4 mm. de diamètre relié au bouchon; le mercure qui emplit le tube conduit le courant. L'électrode interne F est un fil rigide de 2 mm. de diamètre, supporté par un système G en laiton qui s'assemble au bouchon par un rodage H. La tige I qui soutient l'électrode coulisse à frottement gras dans sa monture; la longueur de fil qui peut pénétrer à l'intérieur de l'électrode externe, donc la constante de cuve, sont variables; deux butées réglables J délimitent la course, dont la longueur maxima est 48 mm.; les positions extrêmes de l'électrode interne sont telles que l'influence des bouts du condensateur soit négligeable. Un ergot K qui coulisse dans une fente empêche la partie mobile de tourner; celle-ci est immobilisée par une vis de blocage L, et sa position est repérée par la longueur d que l'on mesure avec une bonne règle. Les écrans M et N assurent la constance de la capacité résiduelle lorsque l'électrode interne est déplacée. La ligne de fuite entre les électrodes est longue, surtout à l'intérieur du vase. Les pièces métalliques sont légèrement graissées pour en éviter l'altération.

Le niveau du liquide ne reste pas fixe quand l'électrode interne est en mouvement; un calcul simple montre que la variation de niveau correspondant à la course maxima est 0 mm. 2 environ; l'erreur qui en résulte est négligeable devant les erreurs de mesure. 60 cm³ de liquide suffisent à immerger complètement les électrodes.

L'électrode centrale est mise au sol. L'espace annulaire compris entre les deux parois est rempli d'huile de vaseline, ceci pour remédier à la capacité de fuite due à la présence

de l'eau du thermostat (22). Le centrage des électrodes est délicat à réaliser : la soudure O est faite quand l'électrode centrale est en place et supporte l'électrode externe par l'intermédiaire d'un mandrin.

La longueur de fil des connexions doit être la plus faible possible afin que le terme correctif $\frac{l}{\rho^2}$ soit petit vis-à-vis de la quantité $C'_m - C_m$ (formule (11)). Un inverseur à contact_s au mercure permet de connecter les électrodes soit aux bornes du condensateur de mesure, soit au pont à fréquence musicale. Les mesures de résistances en basse fréquence nécessitent le platinage des électrodes. Nous avons utilisé le bain suivant :

Eau.	100 cm ³
Chlorure de platine	4 g.
Acétate de plomb.	0 g. 04

Les électrodes sont directement connectées aux bornes d'un accumulateur de 4 volts ; le passage du courant dure 10 minutes, chaque électrode servant successivement de cathode ; le premier platinage doit durer 20 minutes. Les électrodes sont ensuite utilisées dans les mêmes conditions avec une solution d'acide sulfurique à 50 g. par litre pour détruire les sels de platine restant. Finalement elles sont rincées à l'eau distillée.

25. Montage utilisé dans la méthode de résonance de courant. — L'utilisation d'un couple thermoélectrique pour observer la résonance présente l'inconvénient d'amortir le circuit et de nécessiter un émetteur relativement puissant. Aussi préférons-nous le dispositif de la figure 13. La tension aux bornes de la capacité K est proportionnelle au courant, et est transmise à la grille de commande de la lampe de l'amplificateur. Dans les équations du n^o 10, il y a lieu de remplacer $L\omega$ par $L\omega - \frac{1}{K\omega}$.

Le liquide était contenu dans un condensateur analogue à celui de M. Darbord (fig. 2), exécuté en laiton, l'intérieur étant platiné brillant. Voici la composition du bain :

Chlorure de platine	8 g.
Phosphate d'ammonium	50 g.
Phosphate de sodium	250 g.
Eau (pour faire un litre)	820 cm ³ environ

Le bain doit être maintenu à 70° environ. Densité de courant : 1 à 1,5 ampère par décimètre carré. Les pièces à platiniser convenablement nettoyées sont plongées dans le bain

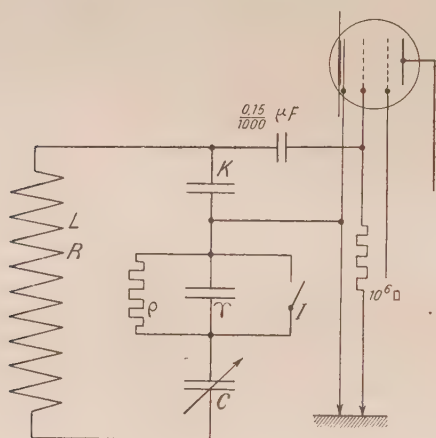


Fig. 13.

sous le courant pour éviter le dépôt de noir de platine ; dès que leur couleur est devenue grise, il faut les polir, les nettoyer à nouveau, et continuer l'opération. L'anode de platine n'est pas attaquée et le bain va s'appauvrissant. Pour obtenir un bon platinage, il faut éviter les angles vifs : ceci nous a conduits à excentrer le rotor par rapport au stator, les surfaces platinées étant lisses, pour réaliser par rotation la variation de capacité (voir le n° 7). L'appareil contient 50 cm³ de liquide ; l'électrode externe est mise au sol.

26. Le thermostat. — Le thermostat est constitué par une cuve cylindrique de 40 cm. de diamètre et 45 cm. de profondeur, calorifugée par une épaisseur de papier froissé de 7 à 8 cm., et remplie d'eau. Le chauffage est assuré :

1° Par une chaufferette de 700 watts, constituée par un fil

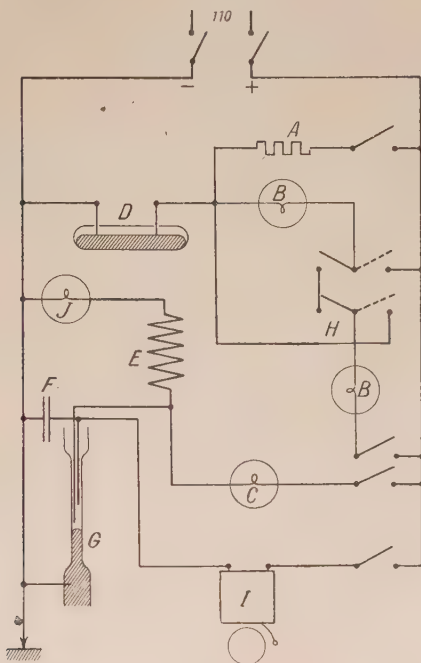


Fig. 14.

Légende :

- A Chaufferette de 700 watts.
- B Lampes de 100 watts.
- C Lampe de 25 watts.
- D Interrupteur au mercure : 110 volts, 10 ampères.
- E Electro-aimant.
- F Condensateur : 0,5 microfarad.
- G Régulateur.
- H Inverseur.
- I Avertisseur sonore.
- J Lampe de 100 watts.

résistant enroulé en boudin placé dans un tube en silice ; ce dispositif a l'avantage d'avoir une inertie négligeable, ce qui permet d'amener la température à quelques dixièmes de degré au-dessous de la valeur cherchée.

2° Par deux lampes à filament de carbone de 100 watts qui établissent et régularisent la température ; il est possible de les connecter en parallèle ou en série, ou encore de n'en utiliser qu'une : on dispose ainsi de trois intensités de chauffage proportionnelles à 1, 2 et 4.

Le régulateur est constitué par un réservoir à grande surface de contact avec l'eau, rempli de toluène ; en se dilatant, celui-ci pousse une colonne de mercure qui au contact d'une pointe court-circuite la bobine d'un relais commandant le chauffage. La longueur de la colonne de mercure varie de 20 cm. environ par degré. Nous avons utilisé une pointe en platine bien centrée afin d'éviter le collage du mercure. En cas de non-fonctionnement du relais et d'élévation de la température de quelques dixièmes de degré, un avertisseur sonore est actionné par un second relais. L'agitation est assurée par un dégagement d'air comprimé, dont la détente refroidit l'eau ; la température subit de ce fait des oscillations dont l'amplitude est de l'ordre $0^{\circ}.02$. La température réalisée est $25^{\circ} \pm 0^{\circ}.01$. Nous avons utilisé un thermomètre au cinquantième qui indiquait $26^{\circ}.58$ au lieu de 25° . L'appareil fonctionne entièrement sur le secteur continu (fig. 14).

27. Mesure des fréquences et des capacités. — Nous avons utilisé la méthode des doubles battements (1). Elle nécessite deux émetteurs, un récepteur à réaction et un circuit oscillant étalonné en fréquence et en capacité (5). L'un des émetteurs est celui qui excite le circuit oscillant de mesure. L'émetteur auxiliaire est du même type que le précédent, et est muni des lampes Philips E 415 et E 442. Le récepteur est à résonance et à réaction, et fonctionne sur secteur.

L'ondemètre, du type dit « à absorption », a été construit

par « La Précision Electrique » et étalonné au laboratoire national de Radioélectricité. Il comprend trois capacités : deux fixes de 0,3285 et 0,6432 millièmes de microfarad, et une capacité variable de 0,1249 à 0,4815, munie d'un mouvement démultiplié et d'un cadran à vernier donnant le dixième de degré. Il couvre la gamme de 100 à 25.000 kilopériodes à l'aide de six bobines. L'ondemètre et l'oscillateur auxiliaire sont couplés par l'intermédiaire d'un circuit apé-

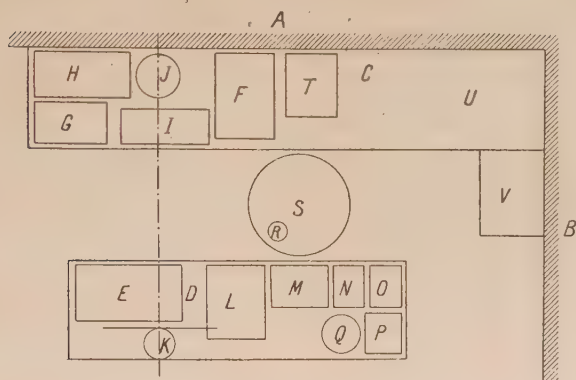


Fig. 15.

Légende :

- A, B, Murs.
- C, D, Tables.
- E, Emetteur principal.
- F, Emetteur auxiliaire.
- G, H, Récepteur et sa boîte d'alimentation.
- I, Ondemètre.
- J, K, Galvanomètre et son échelle.
- L, Condensateur du circuit de mesure.
- M, Amplificateur.
- N, Oscillateur à fréquence musicale.
- O, P, Pont et boîte de résistances.
- Q, Récepteur.
- R, Condensateur qui contient le liquide.
- S, T, Thermostat et son régulateur.
- U, V, Appareil à distiller et évier.
- Les accumulateurs sont sous la table C.

riodique. Une capacité se mesure par la méthode d'addition en parallèle sur le condensateur.

La précision des mesures est pratiquement celle des étalonnages. Fréquences : à un millième près (doubles battements). Capacités à 0,0001 millième de microfarad près (pont de Carey-Foster, 800 périodes, température 18°).

28. Disposition générale du montage. — La figure 15 représente schématiquement la disposition des appareils.

CHAPITRE V

Mode opératoire.

29. Choix de la fréquence. — Une étude systématique préliminaire à l'aide d'un pont de Wheatstone universel nous a montré qu'en basse fréquence, la capacité $\gamma - \gamma'$ est considérablement plus grande qu'en haute fréquence. Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau II et traduits par les courbes des figures 16 et 17 (solutions de chlorure de potassium dans l'eau, température 18°). Pour un électrolyte donné, la capacité apparente augmente quand la concentration du corps dissous croît et quand la fréquence décroît. Cet effet est probablement un phénomène d'électrodes. L'augmentation de la capacité paraît être indépendante de l'amplitude de la tension appliquée aux électrodes et du degré de platinage de celles-ci.

TABLEAU II

Electrodes	Concentration en KCl (N/1000)	Fréquence périodes	Capacité $\gamma - \gamma'$ 10^{-9} farad
non platinées	0	50	0,425
	0	200	0,130
	0	1 000	0,100
	0	10 000	0,100
	2	50	396
	2	200	58,8
	2	1 000	4,05
	2	10 000	0,30
	5	1 000	11,7
	10	1 000	38
	10	2 000	14,2
platinées	10	500	138
	10	2 000	14,75
	10	10 000	2,7

L'allure des courbes des figures 16 et 17 permet de prévoir qu'au delà d'une certaine fréquence, d'autant plus élevée que

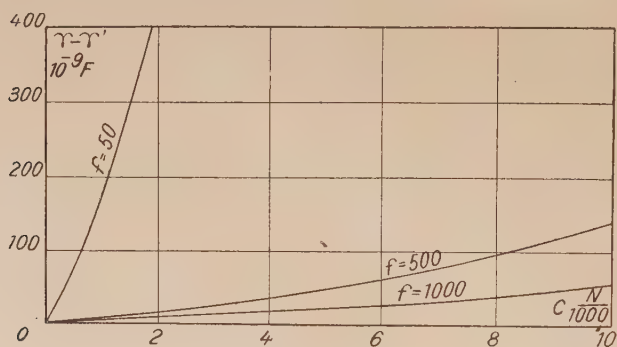


Fig. 16.

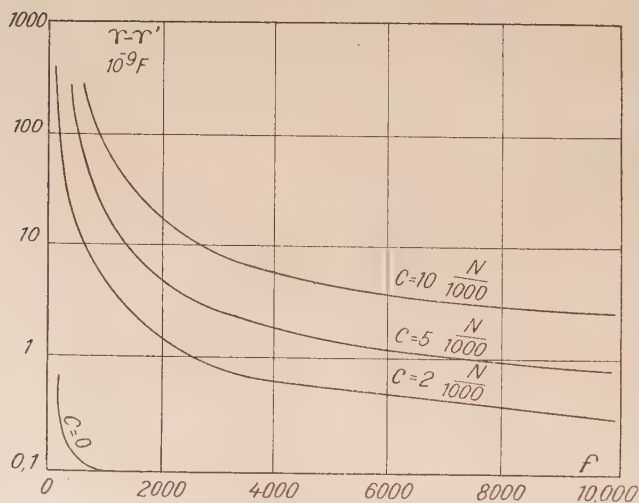


Fig. 17.

la concentration du corps dissous est grande, le phénomène disparaît. La capacité mesurée se réduit alors à celle qui est due à la constante diélectrique du liquide. Il n'est donc pas

possible d'utiliser des oscillations de basse et moyenne fréquence pour mesurer la constante diélectrique des électrolytes ; cette mesure se fera obligatoirement en haute fréquence, la limite supérieure étant déterminée par d'autres considérations.

Les courbes de résonance sont d'autant plus aiguës, et la précision des mesures d'autant meilleure, que la fréquence est plus élevée ; mais on est vite limité dans cette voie :

1° Les dimensions des circuits doivent être petites devant la longueur d'onde.

2° Les quantités γ/ω^2 et $\frac{l^2\omega^2}{c^2}$ doivent être faibles devant l'unité pour que la correction due à la self-induction des fils de connexion des deux condensateurs se fasse aisément.

On ne peut donc pas utiliser les oscillations de fréquence optima déterminée au n° 4. Nous avons opéré dans la gamme qui s'étend de 250 à 1 625 kilopériodes ; la méthode de résonance de tension, qui élimine la conductibilité du liquide, permet en effet de choisir des oscillations de longueur d'onde assez élevée.

30. Détermination des éléments du circuit de mesure. — L'acuité des courbes de résonance croît avec l'inductance de la bobine. On est cependant limité par la condition suivante : la longueur d'onde propre de la bobine doit être petite devant la longueur d'onde des oscillations.

Pour la fréquence 1 613 kilopériodes, nous avons choisi :
nombre de spires : 7 ;

inductance de la bobine : 0,013 millihenry ;

longueur d'onde propre : 5 m. 60 ;

longueur d'onde des oscillations : 186 m.

capacité du condensateur : 0,744 millième de microfarad.

31. Détermination des dimensions du condensateur qui contient le liquide. — Les courbes de résonance sont d'autant plus

aplaties que la résistance ρ est faible ; mais si elle est élevée, en raison de la relation (3), la capacité γ est petite, donc la différence $\gamma - \gamma'$ plus difficile à mesurer. Il y a donc un juste milieu à observer, qui dépend de la nature et de la concentration de l'électrolyte. C'est pourquoi nous avons utilisé un vase à constante de cuve variable. A la température de 25° , le maximum de γ était 0,155 millièrne de microfarad, et le minimum de ρ , 450 ohms ; la concentration maxima que nous avons étudiée était 1,5 millièrne d'équivalent-gramme par litre de solution. Ces données déterminent les dimensions des électrodes du condensateur donnés sur la figure 12. Si l'on opère à résistance ρ constante, la quantité $\gamma - \gamma'$ diminue quand la concentration augmente. D'autre part, le terme correctif $\frac{l}{\rho^2}$ doit toujours être faible devant $\gamma - \gamma'$.

Ces considérations déterminent la concentration maxima qu'il est possible d'étudier avec une précision admissible ; nous estimons qu'au delà de 1,5 millièrne d'équivalent-gramme par litre de solution, on ne peut être sûr des résultats.

32. Détermination de la capacité de résonance. — La figure 18 représente quelques courbes de résonance de tension, d'équation :

$$\left(\frac{U}{U_m}\right)^2 = f(C)$$

relevées pour des positions différentes de l'électrode mobile du condensateur contenant une solution de chlorure de potassium ; ces courbes correspondent aux valeurs suivantes de la résistance ρ : 500, 1 000, 2 500 ohms et l'infini. Les droites telles que MM' sont les lieux des milieux des segments tels que AB. Les courbes sont donc rigoureusement symétriques, tout au moins dans leur partie supérieure. Les segments tels que MP représentent la différence $C'_m - C_m$ des

capacités C'_m et C_m relatives aux deux positions considérées de l'électrode mobile.

En raison du grand amortissement, il n'est pas possible d'observer directement le maximum de la déviation du spot sans commettre une erreur importante. Nous observons donc deux points A et B symétriques par rapport au sommet M de la courbe de résonance, auxquels correspondent respective-

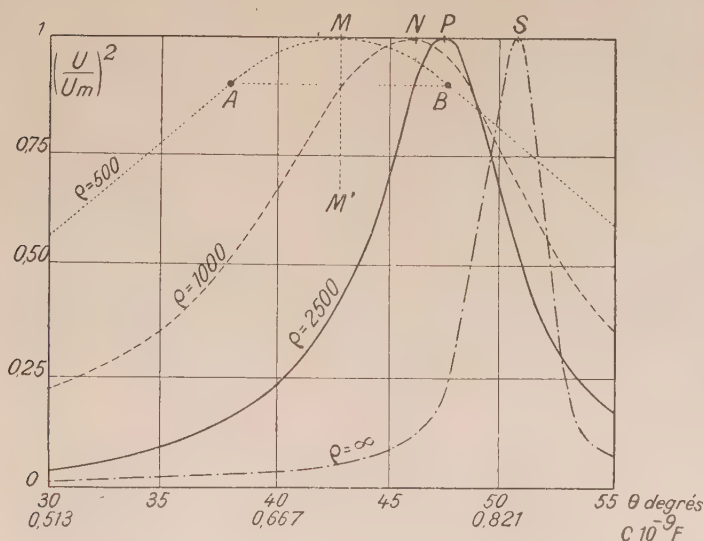


Fig. 18.

ment les capacités C_a et C_b et des déviations égales du spot de part et d'autre du maximum. La capacité de résonance est :

$$(12) \quad C_m = \frac{C_a + C_b}{2}$$

Nous faisons des mesures croisées : nous observons successivement A, B, A, et nous recommençons pour un autre couple de points. La moyennée de ces mesures est la capacité de résonance correspondant à une constante de cuve donnée.

Nous opérons ainsi pour 3 ou 4 constantes de cuve à la même concentration.

Pour obtenir des nombres concordants, le spot doit posséder une excellente stabilité : les connexions des montages doivent être très soignées, les accumulateurs en très bon état de charge, et les lampes chaudes ; il ne faut commencer les mesures que si les appareils fonctionnent depuis une demi-heure au moins. Les principales causes d'instabilité furent les suivantes : mauvais contacts entre le curseur et le fil des potentiomètres, et entre les broches du thermoélément et leurs supports.

Si l'on opère dans les conditions que nous venons d'indiquer, on obtient une précision inattendue dans les mesures de capacités, comparable à celle que l'on obtient lors de l'accord d'un circuit très peu amorti. D'ailleurs, même dans ce dernier cas, il est préférable d'observer deux points symétriques par rapport au sommet au lieu du sommet lui-même (méthode de quasi-résonance). Ceci résulte immédiatement de la courbure au sommet et de la grande pente aux points observés.

33. Préparation des solutions. — 1^o *Solutions aqueuses.*
— Nous avons utilisé les produits du commerce purifiés par cristallisation, et de l'eau que nous avons redistillée dans un appareil en pyrex. Nous avons préparé 500 cm³ de solution à la concentration 1/ z centième d'équivalent-gramme par litre de solution, où z est la valence du sel ; nous avons pesé 0,005 M/ z g. du corps, où M est sa masse moléculaire additionnée de la masse de l'eau de cristallisation s'il y a lieu. Les petits poids de la boîte utilisée étaient exacts à 0 mg. 05 près. Nous avons ensuite préparé 200 cm³ de la solution à étudier : 30 cm³ de la première suffisent, quelle que soit la valence, à préparer une solution à la concentration de 1,5 millièmième d'équivalent-gramme par litre de solution. Le matériel nécessaire comprend deux ballons jaugés de 500 et 200 cm³,

et 4 pipettes de précision de 5, 10, 20 et 25 cm³. L'erreur commise sur la concentration est négligeable devant les erreurs de mesure des capacités. Pour un même sel, nous avons préparé six solutions aux concentrations 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 ; 1,50 millièbre d'équivalent-gramme par litre de solution, que nous avons conservées dans des flacons en pyrex. La verrerie a été soigneusement rincée, d'abord à l'eau distillée, ensuite avec la solution à étudier, dont nous introduisons 55 cm³ dans le condensateur au moyen d'une pipette spéciale, par l'orifice qui reçoit l'électrode centrale.

2° *Solutions non aqueuses.* — Pour les solvants autres que l'eau, et dans le but d'en réduire la consommation, nous avons utilisé la méthode des additions successives de M. Peychès. On part de 500 cm³ de solvant, et l'on pèse la capsule qui contient le corps à dissoudre avant et après en avoir fait tomber une petite quantité, d'ailleurs quelconque, dans le liquide. Il faut évidemment rincer avec la solution même, et plusieurs fois de suite, la cellule et sa pipette de remplissage de façon à uniformiser la concentration dans tout le liquide utilisé. Nous avons fait les pesées avec une bonne balance donnant aisément le dixième de milligramme.

Nous avons vérifié sur des solutions de chlorure de potassium que les deux méthodes de préparation des solutions conduisent aux mêmes résultats.

34. *Marche d'une expérience.* — La solution étant en place dans le vase, à la température voulue, nous réglons la constante de cuve pour que la résistance minima, mesurée avec le pont à fréquence musicale, soit comprise entre 450 et 500 ohms. Puis nous déterminons la capacité de résonance comme indiqué au n° 32, en réglant la déviation du spot avec le condensateur CV₃. Ce travail est exécuté pour 3 ou 4 constantes de cuve, puis pour la position extrême supérieure de l'électrode mobile, pour laquelle nous obten-

nons C'_m et ρ' . Nous calculons les quantités $C'_m - C_m + \frac{l}{\rho^2}$, et nous nous assurons que $\frac{l}{\rho^2}$ est négligeable.

Le condensateur ayant été préalablement étalonné rempli d'eau, nous connaissons les valeurs de $\gamma - \gamma'$ correspondant aux mêmes constantes de cuve; nous calculons le rapport de la constante diélectrique D de la solution à celle de l'eau D_0 par la formule :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\gamma - \gamma'}{(\gamma - \gamma')_0}.$$

Les capacités peuvent s'évaluer avec une unité quelconque : la plus commode est le degré du condensateur utilisé. Il faut alors exprimer $\frac{l}{\rho^2}$ en degrés, un degré correspondant à une capacité de 15,45 micromicrofarad, dans la région de la graduation que nous avons utilisée.

35. Influence du couplage, de la fréquence et du niveau. — Nous nous sommes assurés, que pour le couplage choisi, le passage à l'accord du condensateur du circuit oscillant de mesure n'a aucune répercussion :

1° Sur le courant anodique de la lampe amplificatrice de l'émetteur, dont l'intensité doit demeurer constante ;

2° Sur la fréquence des oscillations, qui doit rester fixe (méthode de battements).

Dans ces conditions, les quantités $\gamma - \gamma'$ sont indépendantes du couplage, et c'est là une chose indispensable.

Dans la gamme de 250 à 1625 kilopériodes, ces mêmes quantités sont indépendantes de la fréquence ; nous avons choisi la fréquence 1613 kilopériodes pour avoir des courbes de résonance suffisamment aiguës.

Les valeurs de $\frac{D}{D_0}$ sont indépendantes du niveau du liquide dans le vase, pourvu qu'il soit le même pour le solvant et la solution. Nous avons toujours opéré avec la même quantité de liquide, soit 55 cm³.

CHAPITRE VI.

Résultats.

36. Étalonnage du condensateur contenant de l'eau. — Nous avons mesuré la quantité $(\gamma - \gamma')_0$ pour différentes positions de l'électrode mobile, définies par la longueur d (fig. 12). Les résultats sont donnés dans le tableau III.

Sur la figure 19, la droite OA représente la variation de $(\gamma - \gamma')_0$ en fonction de la course $l = 50 - d$. Ceci prouve que l'influence des extrémités des électrodes du condensateur est nulle. Nous avons calculé les quotients $K_0 = \frac{(\gamma - \gamma')_0}{l}$; ces quantités devraient avoir la même valeur : les écarts sont dus aux erreurs de mesure qui sont d'autant plus importantes que les capacités mesurées sont faibles. La valeur de K_0 que nous avons adoptée est la moyenne des nombres marqués du signe +, soit 0,1364. De cette valeur sont déduites les capacités corrigées calculées par la formule :

$$(\gamma - \gamma')_0 = 0,1364 l.$$

TABLEAU III

Repère d mm.	Course l mm.	$(\gamma - \gamma')_0$ mesurée degrés	$K_0 = \frac{(\gamma - \gamma')_0}{l}$ degrés par mm.	$(\gamma - \gamma')_0$ corrigée degrés
2	48	6,56	0,1365 +	6,56
6	44	6	0,1362 +	6,01
10	40	5,45	0,1361 +	5,46
15	35	4,77	0,1361 +	4,78
20	30	4,10	0,1365 +	4,10
25	25	3,32	0,1328	3,41
30	20	2,70	0,1350	2,73
35	15	2,05	0,1368 +	2,05
40	10	1,30	0,1300	1,36
45	5	0,63	0,1260	0,68
50	0	0	0	0

37. Etalonnage du condensateur contenant une solution de chlorure de potassium. — La courbe OC de la figure 19 représente $C'_m - C_m$ en fonction de la course. La droite OB, tangente à la courbe OC en O représente $\gamma - \gamma'$ ou $C'_m - C_m + \frac{l}{\rho^2}$ en fonction de la course. Cette tangente est telle que :

$$\frac{MA}{MB} = \frac{D_0}{D}.$$

TABLEAU IV

Course	KCl 0,0005 molécule par l.			KCl 0,00075 molécule par l.		
$l=50-d$ mm	$C'_m - C_m$ degrés	ρ ohms	$K = \frac{C'_m - C_m}{l}$ deg. par mm.	$C'_m - C_m$ degrés	ρ ohms	$K = \frac{C'_m - C_m}{l}$ deg. par mm.
48	6,42	757	0,1336 +	6,15	506	0,1280
44	5,97	809	0,1355 +	5,78	542	0,1312
40	5,41	878	0,1351 +	5,25	589	0,1311
35	4,68	981	0,1336 +	4,60	656	0,1312
30	4,05	1 108	0,1350 +	3,99	744	0,1328 +
25	3,38	1 280	0,1351 +	3,35	854	0,1339 +
20	2,65	1 500	0,1325 +	2,68	1 005	0,1340 +
15	2,01	1 821	0,1340 +	2,04	1 220	0,1360 +
10	1,38	2 308	0,1380 +	1,40	1 553	0,1400
5	0,64	3 155	0,1280 +	0,66	2 111	0,1320 +
0	0	4 995		0	3 355	
Moyenne $K_m =$			0,1340	0,1337		

	KCl 0,001 molécule par l.			KCl 0,00125 molécule par l.		
48	5,92	382	0,1232			
44	5,47	411	0,1242			
40	5,02	445	0,1252	4,95	360	0,1236
35	4,43	496	0,1264	4,27	402	0,1220
30	3,82	563	0,1271	3,72	454	0,1239
25	3,22	649	0,1287	3,05	521	0,1219
20	2,60	762	0,1300 +	2,40	614	0,1200
15	2	924	0,1333 +	1,85	746	0,1232 +
10	1,32	1 178	0,1320 +	1,27	945	0,1270 +
5	0,64	1 623	0,1300 +	0,62	1 301	0,1240 +
0	0	2 555		0	2 053	
Moyenne $K_m =$			0,1313	0,1247		

La courbe OC commence à s'écarter de la tangente OB dès que la quantité $\frac{l}{\rho^2}$ n'est plus négligeable devant les erreurs de mesure, pour $\rho = 750$ ohms environ. Les lon-

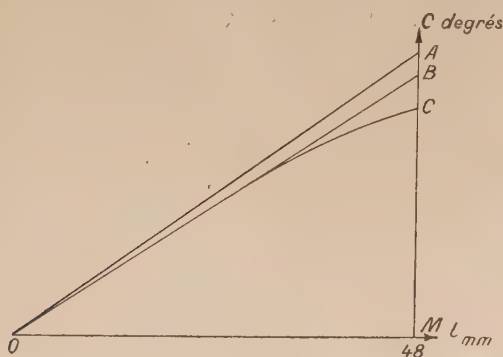


Fig. 19.

gueurs analogues à BC représentent donc le terme $\frac{l}{\rho^2}$. Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau IV pour quatre concentrations différentes.

38. Détermination graphique de l . — Nous relevons expérimentalement la courbe OC et menons la tangente OB en O ; la distance comprise entre les deux tracés, comptée parallèlement à MA représente le terme $\frac{l}{\rho^2}$ évalué en degré. L'exactitude de cette détermination dépend :

1° De la précision avec laquelle on peut mener la tangente ;

2° De l'écart entre la courbe et la tangente, qui doit être suffisamment grand.

L'examen des tracés obtenus pour les quatre concentrations étudiées montre que ces conditions sont réalisées seulement pour les concentrations de 0,75 et 1 millièrme d'équivalent-gramme par litre de solution.

39. Détermination de l par le calcul. — Le tableau IV montre que le quotient K varie systématiquement tant que ρ est inférieure à 750 ohms environ ; nous avons déterminé la valeur moyenne de K avec les nombres marqués du signe + pour lesquels ρ est supérieure à 750 ohms. Cette valeur moyenne K_m caractérise la pente de la tangente OB. Nous en déduisons les quantités $\gamma - \gamma'$ par la formule :

$$\gamma - \gamma' = K_m \cdot l.$$

Nous avons ensuite :

$$\frac{l}{\rho^2} = (\gamma - \gamma') - (C'_m - C_m)$$

ou encore :

$$\frac{l}{\rho^2} = (K_m - K)l,$$

$\gamma - \gamma'$ et $C'_m - C_m$ correspondant à la même course.

40. Valeur de l . — Le tableau V renferme les différents nombres obtenus par les deux méthodes qui précèdent. Les valeurs de l sont exprimées en microhenrys.

TABLEAU V

Course	KCl 0,00075 mol. par l.		KCl 0,001 mol. par l.	
	Dét. graph.	Par le calc.	Dét. graph.	Par le calc.
mm.				
48	1,15	1,07	0,99	0,88
44	0,77	0,73	0,94	0,84
40	0,63	0,53	0,86	0,74
35	0,66	0,53	0,80	0,65
30			0,73	0,59
Moyennes.	0,80	0,72	0,86	0,74

D'après les résultats du tableau V, nous avons adopté pour l la valeur 0,75 microhenry.

Remarquons que notre méthode ne nécessite pas l'utilisa-

tion de solutions étalons possédant une constante diélectrique connue.

Nous pouvons maintenant vérifier que dans le cas le plus défavorable, les quantités $\gamma\omega^2$ et $\frac{l^2\omega^2}{\rho^2}$ sont négligeables devant l'unité; avec :

$$\begin{aligned}\omega &= 10,13 \times 10^6, \\ l &= 75 \times 10^{-8} \text{ H}, \\ \gamma &= 0,155 \times 10^{-9} \text{ F}, \\ \rho &= 450 \text{ ohms},\end{aligned}$$

on trouve :

$$\begin{aligned}\gamma\omega^2 &= 1,17 \times 10^{-6}, \\ \frac{l^2}{\rho^2} &= 2,85 \times 10^{-4}.\end{aligned}$$

41. Mesures absolues pour l'eau. — 1° *Résonance de courant*. — Le condensateur étant vide, nous avons trouvé :

$$\gamma_0 - \gamma'_0 = 0,00939 \times 10^{-9} \text{ F}$$

en utilisant les méthodes de doubles battements et d'addition en parallèle sur le condensateur de l'ondemètre.

Le tableau VI donne les valeurs obtenues pour D_0 à la température de 18°.

TABLEAU VI

F kilopériodes	1 685	1 610	1 553	1 490	1 424	1 365	1 275
D_0	78,1	80,6	82,6	81,3	78,6	84,1	82
F kilopériodes	1 200	1 088	962	848	765	694	600
D_0	81,6	79,5	75,7	80	81,2	79,6	84,5

Nous ne remarquons aucune variation systématique de D_0 avec la fréquence. La moyenne des nombres précédents est 80,7.

2° *Résonance de tension*. — La capacité $(\gamma - \gamma')_0$ est ici :

$$0,01545 \times 10^{-9} \times 6,56 = 0,1013 \times 10^{-9} \text{ F}.$$

D'autre part, à vide :

$$\gamma_0 - \gamma'_0 = 0,00129 \times 10^{-9} \text{ F.}$$

A la température de 25° , $D_0 = 78,5$.

Ces mesures absolues sont assez délicates à cause de la petitesse des capacités à vide.

A 18° , la plupart des déterminations d'auteurs différents sont comprises entre 80,4 et 81,2, la moyenne étant 80,8 (16).

La formule :

$$(13) \quad \log_{10} D_0 = 1,94361 - 0,0020045 t$$

due à MM. Lattey, Gatty et Davies (16) donne :

$$\text{à } 18^\circ : D_0 = 80,8 ;$$

$$\text{à } 25^\circ : D_0 = 78,3.$$

42. Résultats pour quelques solutions aqueuses. — Nous avons étudié 45 sels minéraux en solution dans l'eau. Pour tous, nous avons observé une décroissance linéaire de la constante diélectrique selon la formule :

$$(14) \quad \frac{D}{D_0} = 1 - kc,$$

où c est la concentration exprimée en molécules-grammes par litre de solution. Nous avons tracé les courbes $\frac{D}{D_0} = f(c)$ qui sont des droites. L'erreur sur la mesure de $\frac{D}{D_0}$ est donnée par l'écart qui existe entre l'un des points relevés et la droite que leur ensemble détermine. L'erreur maxima réalisée est de 1,5 0/0 environ.

Le tableau VII donne la moyenne des nombres k obtenus pour les six concentrations étudiées, ainsi que la force ionique F correspondant au sel.

L'examen des résultats permet de dégager les deux règles suivantes, ni générales, ni rigoureuses :

TABLEAU VII

Sels	F	k	Sels	F	k	Sels	F	k
LiCl	1	24	BrO ³ Na	1	45	(NO ³) ² Sr	3	110
NaCl	1	24	IO ³ Na	1	52	(NO ³) ² Ba	3	73
KCl	1	31	NO ³ Li	1	25	SO ⁴ Mg	4	69
RbCl	1	49	NO ³ Na	1	48	SO ⁴ Zn	4	93
CsCl	1	34	NO ³ K	1	53	SO ⁴ Cu	4	60
KF	1	26	NO ³ Rb	1	70	LaCl ³	6	60
KBr	1	45	NO ³ Cs	1	79	(NO ³) ³ La	6	78
KI	1	62	MgCl ²	3	55	FeCy ⁶ K ⁴	6	175
NaF	1	49	CaCl ²	3	116	ThCl ⁴	10	342
NaBr	1	64	SrCl ²	3	66	(NO ³) ⁴ Th	10	207
NaI	1	32	BaCl ²	3	64	FeCy ⁶ Ca ²	12	124
ClO ³ K	1	55	CdCl ²	3	45	(SO ⁴) ² Th	12	82
BrO ³ K	1	60	SO ⁴ Na ²	3	98	(SO ⁴) ³ La ²	15	143
IO ³ K	1	41	MoO ⁴ Na ²	3	68	(SO ⁴) ³ Al ²	15	109
ClO ³ Na	1	39	(NO ³) ² Ca	3	96			225

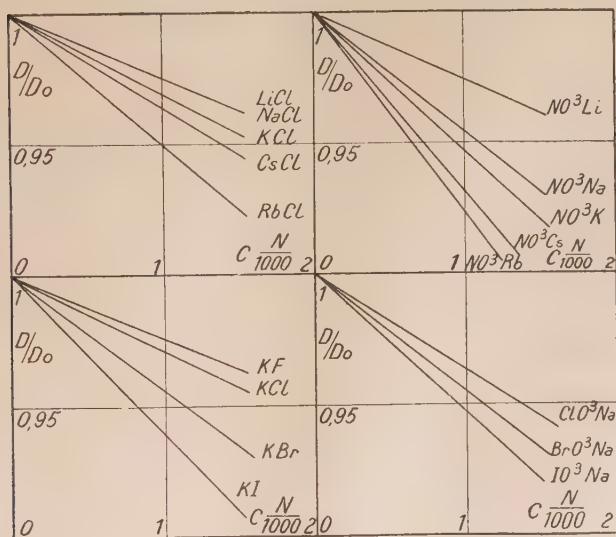


Fig. 20.

1° k augmente avec la valence.

2° k est d'autant plus grand que la conductibilité de la

solution est plus élevée : les deux propriétés dont on parle dépendent en effet des ions présents dans la solution. C'est ainsi que l'abaissement de la constante diélectrique et la conductibilité des sels de lanthane, du chlorure de cadmium, du ferro-cyanure de calcium, par exemple, sont simultanément faibles.

La figure 20 représente la variation du rapport $\frac{D}{D_0}$ de quelques électrolytes en fonction de la concentration des corps dissous. Plus la masse moléculaire de ces derniers est élevée, plus la pente des droites est grande; il y a cependant exception pour le chlorure et le nitrate de rubidium. Aucun classement de ce genre n'est possible pour les autres sels que nous avons étudiés.

43. Mesures absolues pour différents solvants. — Nous avons mesuré la constante diélectrique des solvants suivants :

TABLEAU VIII

Mélange avec l'eau	Température degrés	D_0	Mélange avec l'eau	Température degrés	D_0
	o/o			o/o	
Acétone . . . 10	17,5	75,6	Alcool méthyl. 100	16,2	34,9
» . . . 16,66	17,8	72	Alcool butyl. . . 3	16,7	79,7
» . . . 37,5	17,9	59,5	» . . . 6	16	78,3
Alcool éthyl. 9,9	15,9	76,9	» . . . 82,2	16,3	20,9
» . . . 14	15,3	73,9	Glycol . . . 7,57	16	80,2
» . . . 20,9	17,1	69,1	» . . . 15	15,5	79,1
» . . . 35	15,6	61,9	» . . . 29,9	15	73,7
» . . . 54,5	15,6	48,7	» . . . 100	15	42,5
» . . . 72,7	15,6	37,2	Glycérine . . . 10	16,9	77,6
» . . . 87,5	15,8	31,2	» . . . 25	15	77,3
» . . . 100	15,8	25,5	» . . . 40,9	15	72,8
Alcool méthyl. 9,82	15	78,3	» . . . 75	15	61
» . . . 20	14,2	73	» . . . 100	16,3	46,9

acétone, alcools éthylique, méthylique et butylique, glycol, glycérine ainsi que celles de leurs mélanges avec l'eau. Ces mélanges ont été préparés par pesée, et sont désignés par leur

teneur en poids de solvant autre que l'eau. Les résultats figurent au tableau VIII.

44. Résultats pour des solutions de chlorure de potassium dans différents solvants. — Nous avons étudié l'abaissement

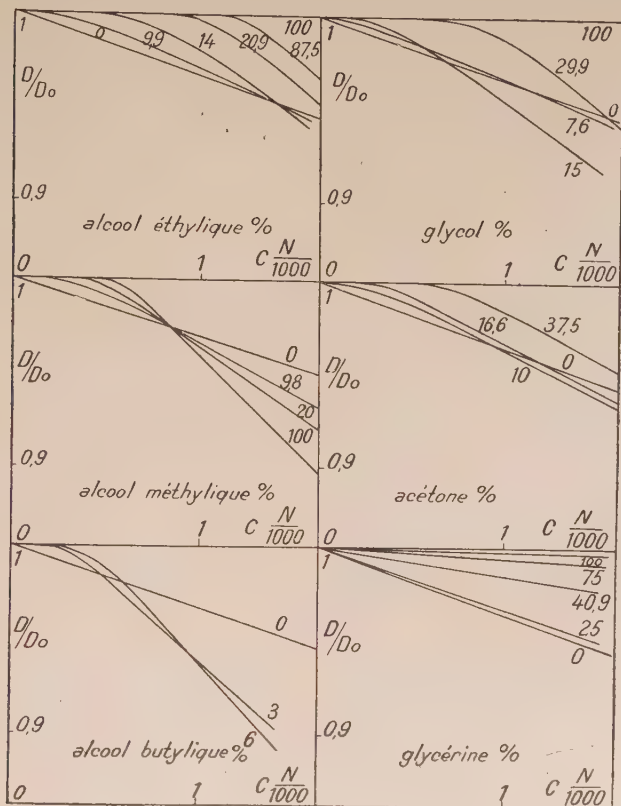


Fig. 21.

de la constante diélectrique des solvants mentionnés au tableau VIII lorsqu'on y dissout du chlorure de potassium. Les mesures ont été faites à partir de 500 cm³ de solvant pris et maintenu à la température indiquée au tableau VIII.

Les courbes de la figure 21 représentent la variation du rapport $\frac{D}{D_0}$ en fonction de la concentration en sel dissous. Chacune d'elles se compose d'une droite descendante qui prolonge un palier rectiligne. Ce palier est d'autant plus long et la pente de la droite descendante d'autant plus forte que la teneur en eau de la solution est moins élevée. C'est du moins ce qui se produit pour les alcools et le glycol. Pour l'acétone, les paliers existent aussi, mais les droites descendantes sont parallèles. Enfin, la glycérine fait exception : la variation de $\frac{D}{D_0}$ est linéaire, et la pente des droites représentatives est d'autant plus petite que la proportion de glycérine est grande.

On remarquera que les courbes correspondant à des proportions différentes d'un même solvant et d'eau sont plus resserrées vers les faibles que vers les fortes teneurs en eau.

Nous fûmes gênés dans ces mesures par :

1° L'insolubilité de KCl dans l'acétone et sa très faible solubilité dans l'alcool éthylique.

2° Par la petitesse de la constante diélectrique de certains solvants, ce qui conduit à mesurer de faibles capacités ; l'importance des erreurs est alors augmentée et la précision des mesures devient insuffisante.

45. Action de la température sur le rapport $\frac{D}{D_0}$. — Nous avons fait une série de mesures à la température moyenne de 4°, avec des solutions de chlorure de potassium. Le condensateur était plongé dans un vase de Dewar contenant de l'eau préalablement réfrigérée.

Nous avons ensuite étalonné le condensateur avec de l'eau à la même température, en opérant comme il est indiqué au n° 36. Sans entrer dans le détail des résultats, les nombres obtenus sont les suivants :

Valeur moyenne de K_0 : 0,1520 degré par mm. ;

Capacité corrigée correspondant à la course maxima :
 $0,1128 \cdot 10^{-9}$ F;

Constante diélectrique de l'eau à 4° : 87,4 ;

La formule (13) donne 86,2.

TABLEAU IX

Concentration N/1000 par l.	Température 4° D/D_0	Température 25° D/D_0
0,25	0,994	0,995
0,50	0,984	0,985
0,75	0,986	0,977
1	0,968	0,967
1,25	0,961	0,957
1,50	0,946	0,944

Le tableau IX montre que le rapport $\frac{D}{D_0}$ est indépendant de la température, aux erreurs de mesure près. L'action de la température est donc la même sur les constantes diélectriques des solutions et du solvant, et ceci se conçoit à cause de la petitesse de la quantité de sel dissous.

Au cours de nos mesures, nous avons vérifié à plusieurs reprises et avec des solutions différentes que le rapport $\frac{D}{D_0}$ est indépendant de la température.

46. Erreur commise lors de la mesure du rapport $\frac{D}{D_0}$. —

Dans le cas le plus général le rapport $\frac{D}{D_0}$ est donné par :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\gamma - \gamma' + \frac{l}{\rho^2}}{(\gamma - \gamma')_0}$$

que nous écrirons, pour en simplifier l'écriture :

$$R = \frac{A - B + C}{D - E} .$$

Un calcul d'erreurs très simple conduit à la relation :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta A + \Delta B + \Delta C}{A - B + C} + \frac{\Delta D + \Delta E}{D - E} .$$

En première approximation, $A - B + C$ et $D - E$ sont du même ordre de grandeur et restent compris entre 25 et 100 micro-microfarads, selon la grandeur de la constante diélectrique de la solution étudiée. Supposons que les capacités A, B, D, E , soient connues à 0,25 micro-microfarad près, ce qui suppose d'excellentes mesures; nous avons alors :

$$\Delta A = \Delta B = \Delta E = \Delta D = 0,25 \text{ micromicrofarad.}$$

La valeur maxima du terme correctif $C = \frac{l}{\rho^2}$ est 1,5 micro-microfarad; lors du calcul de la correction nous avons fait quelques approximations exactes à 1,2 0/0 près (voir le n° 40) dans le cas le plus défavorable. Nous pouvons prendre :

$$\Delta C = \frac{1,5 \cdot 1,2}{100} = 0,018 \text{ micro-microfarad.}$$

En définitive, l'erreur possible lors de la mesure de $\frac{D}{D_0}$ est approximativement comprise entre 1 0/0 et 4 0/0; elle augmente lorsque la capacité mesurée diminue.

L'erreur réalisée est plus faible; nous avons vu (n° 42) qu'elle était au plus de 1,5 0/0.

47. Justification de nos résultats. — La diminution observée de la constante diélectrique correspond-elle à un phénomène réel, ou n'est-elle qu'apparente et simplement due à la conductibilité du liquide et à l'imperfection de la méthode?

Voici la réponse à cette question :

Au tableau X figurent les rapports $\frac{D}{D_0}$ relatifs à différentes solutions, mais correspondant à des valeurs du même ordre de grandeur (1000 ohms) de la résistance ρ entre électrodes. L'examen de ces nombres montre que certaines constantes diélectriques sont abaissées dans des proportions différentes tandis que d'autres ne le sont pas. Nous pouvons donc conclure que nos résultats ne sont pas influencés par la conductibilité des solutions et qu'ils correspondent à une réalité physique.

TABLEAU X

Solvant	Sel	Concentr. N/1000 par l.	ρ ohms	D/D ₀
Eau	KCl	0,5	981	0,685
»	LiCl	0,5	998	0,991
»	BaCl ²	0,25	959	0,988
Alcool éthyl. 100 o/o	KCl	1,77	1 118	1
» 87,5	»	1,595	1 048	0,956
» 9,9	»	0,784	933	0,982
» 20,9	»	0,907	1 090	1
» 14	»	0,867	991	0,983
Alcool méthyl. 100	»	0,676	1 015	0,99
Alcool butyl. 6	»	0,592	1 073	0,983
Glycérine . . 10	»	0,552	984	0,972
» 40,9	»	1,48	1 090	0,982
» 25	»	0,866	937	0,963
» 29,9	»	0,835	1 091	1

Une vérification importante de la nécessité et de l'exactitude de la correction due à la self-induction des conducteurs de jonction des deux condensateurs est la suivante :

Pour chaque solution, nous avons mesuré le rapport $\frac{D}{D_0}$ pour des constantes de cuve différentes, c'est-à-dire pour des courses différentes de l'électrode mobile. Sans faire la correction, les valeurs obtenues diffèrent ; mais la correction faite, elles convergent vers le même nombre, aux erreurs de mesure près

Enfin, à plusieurs mois d'intervalle, nous avons retrouvé les mêmes résultats pour des solutions identiques.

48. Précautions à prendre dans la méthode de résonance de tension. — En résumé, il convient de prendre les précautions suivantes :

1° Eliminer les capacités parasites en utilisant un condensateur dont une électrode est mobile.

2° Isoler soigneusement la solution étudiée de l'eau du thermostat à l'aide d'un vase à double paroi.

3° Eviter tout effet d'électrode en choisissant des oscillations de fréquence suffisamment élevée.

4° Faire une correction nécessitée par la self-induction des fils de jonction des condensateurs.

5° Soigner les connexions des montages pour que la stabilité du spot soit excellente.

6° Utiliser un couplage très faible avec l'émetteur.

7° Relever les courbes de résonance au lieu d'observer simplement leur maximum.

CHAPITRE VII

Comparaison et interprétation des résultats.

49. La théorie de Debye. — Dans sa théorie, M. Debye aboutit à la formule suivante :

$$(15) \quad \frac{D}{D_0} = 1 - \frac{D_0 - 1}{D_0} n \frac{4\pi}{3} a^3$$

où n est le nombre d'ions par centimètre cube et a le rayon des cavités entourant des ions. Le coefficient d'abaissement est proportionnel à $\sum \nu_i z_i^2$ où ν_i est le nombre d'ions de valence z_i . Les valeurs de k figurant au tableau XI ont été calculées par la formule :

$$k = 3,3 \sum \nu_i z_i^2,$$

où le coefficient 3,3 a été choisi pour obtenir des nombres voisins de ceux que Sack a mesurés (3).

Le tableau XI, extrait de « Polar Molecules » de Debye, et complété par nous, donne les nombres obtenus par différents auteurs; ces valeurs de k diffèrent notablement. Nous n'avons pas mentionné celles de MM. Lattey et Davies qui, seuls, ont observé un accroissement de la constante diélectrique (17, 18). Les nombres obtenus par Walden, Ulich et Werner sont ceux qui se rapprochent le plus des nôtres.

TABLEAU XI

Valence		Auteur, méthode et référence								
Electrolytes (solutions aqueuses)		Deubner (8) 1 ^{re} Drude $1,5 \times 10^8$	Voigt (11) 2 ^e Drude $0,7 \times 10^8$	Walden, Ulich, Werner (10) résonance $0,7 \times 10^8$	Skamcke et Schreiner (14) pont $0,8 \times 10^6$	Pechhold (7) ellipsoïde (50)	Hellmann et Zahn (12) différentes méthodes	Sack (13) pont 2×10^6	Debye (3) Valeurs calculées	Notre travail résonance $1,6 \times 10^6$
1/1	KCl . .	0,06	0	20,2	2,5	6,5 (9)	0,7 2,2	6,9	6,6	31
	NaCl . .			21		14 (21)		7,1	6,6	24
	LiCl . .			20,4	2,3	16 (18)		7,4	6,6	24
1/2	BaCl ² .	7,2		45,0	8,3			16,5	15,8	64
2/2	Ba(ClO ⁴) ² .			35,3						
	SO ⁴ Cu			35,6			19,0	15,8	60	
1/3	SO ⁴ Mg				16,6			17,3	18,5	69
	LaCl ³ .							26,5	27,1	60
1/4	La(NO ³) ³ .			68,2	13,0			24,2	27,1	78
	Th(NO ³) ⁴ .			100						124
1/1	FeCy ⁶ K ⁴ .			98	32,0					342
	HCl . .			58,5		(58)				
	KOH . .			26,5		(32)				
	NaOH . .				(a)	(b)				

(a) Ces nombres sont pris dans le travail d'Hellmann et Zahn.
 (b) Les nombres entre parenthèses sont donnés par Walden.

TABLEAU XII

Electrolytes (solutions aqueuses)	Walden, Ulich, Werner résonance $0,7 \times 10^8$	Skauke et Schreiner pont $0,8 \times 10^6$	Pechhold ellipsoïde 50	Hellmann et Zahn ellipsoïde 50	Sack pont 2×10^6	Debye calcul	Notre travail résonance $1,6 \times 10^8$
KCl	1	1	1	1	1	1	1
NaCl	1,04		2,15	2,33	1,03	1	0,78
LiCl	1,01	0,92	2,46	2	1,07	1	0,93
BaCl ²	2,23	3,32			2,39	2,54	1,93
SO ⁴ Cu	1,76				2,75	2,80	1,93
SO ⁴ Mg		6,65			2,48	2,80	2,22
LaCl ³					3,83	4,10	2,25
La(NO ³) ³	3,37	5,20			3,50	4,10	2,50
Th(NO ³) ⁴	4,95						4
FeCy ⁶ K ⁴	4,85	12,80					11

50. Comportement des électrolytes relativement au chlorure de potassium. — Prenant le chlorure de potassium comme corps de référence, nous avons calculé les rapports $\frac{k}{k_{\text{KCl}}}$ pour chacune des méthodes dont les résultats figurent au tableau XI. Les nombres obtenus mesurent en quelque sorte le comportement des différents électrolytes relativement au chlorure de potassium (tableau XII). La discordance des résultats est beaucoup moins grande que celle des valeurs absolues de k . La méthode de l'ellipsoïde semble toutefois donner des résultats nettement différents de l'ensemble des autres valeurs.

Nous pensons devoir attribuer les divergences des résultats à l'imperfection des méthodes de mesure; le problème à résoudre est assez délicat et nécessite une étude approfondie de la technique et du matériel. A l'heure actuelle, nous pouvons affirmer avec certitude qu'il y a abaissement de la constante diélectrique lorsqu'on dissout un sel dans un solvant Il y a cependant encore doute sur la valeur absolue de cette diminution.

54. **Essai d'interprétation de nos résultats.** — Il est certain que les nombres que nous avons obtenus ne vérifient pas la théorie de Debye ; au point de vue qualitatif, les solutions aqueuses présentent bien l'abaissement linéaire prévu en fonction de la concentration ; mais en ce qui concerne les solutions non aqueuses, sauf la glycérine, il y a désaccord.

Nous avons tenté d'appliquer (6) aux électrolytes la théorie de la propagation d'une onde dans un milieu ionisé (2). Cette théorie prévoit un abaissement de la constante diélectrique proportionnel à la concentration des ions, à leur masse et au carré de leur valence. Ces trois règles ne se vérifient pas quantitativement ; tout au plus peut-on parler d'une vérification qualitative assez grossière, avec de nombreuses exceptions.

CONCLUSION

La constante diélectrique des solutions de sels dans l'eau, la glycérine et les mélanges eau-glycérine, décroît linéairement quand la concentration en corps dissous augmente. La décroissance est en général d'autant plus forte que la valence des ions est plus grande et que la teneur en eau des mélanges eau-glycérine est plus élevée.

La constante diélectrique des solutions de sels dans les alcools éthylique, méthylique, et butylique, le glycol et l'acétone, ainsi que leurs mélanges avec l'eau, ne décroît qu'à partir d'une certaine concentration en corps dissous (palier à l'origine). La longueur de ce palier, et ensuite la décroissance, sont d'autant plus grandes que la teneur en eau est plus faible. C'est le solvant autre que l'eau qui règle l'abaissement de la constante diélectrique.

Nous avons donné en toute sincérité nos résultats expérimentaux; de même que ceux de nombreux auteurs, ils ne constituent pas une vérification des diverses théories proposées.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire d'enseignement de la Physique, à la Sorbonne. Je remercie M. Fabry, qui m'a permis d'y travailler; M. Darmois, qui a dirigé mes recherches; M. Bedeau, pour ses précieux conseils; M. Décombe et le personnel du laboratoire, qui m'ont efficacement aidé.

BIBLIOGRAPHIE

1. BEDEAU. — *Cours élémentaire de télégraphie et téléphonie sans fil.*
2. BOUASSE. — *Ondes hertziennes.*
3. DEBYE. — *Polar molecules.*
4. DARBORD. — Nouvelle méthode pour la mesure absolue en haute fréquence de la constante diélectrique des liquides. *C. R.*, **185** (1927), p. 1193.
5. BEAUVILAIN. — Sur la mesure de la résistance des circuits oscillants en haute fréquence. *O. E.*, avril 1934, p. 127.
6. BEAUVILAIN. — Mesure de constantes diélectriques d'électrolytes. *Bull. S. F. de Physique*, 1^{er} février 1935, p. 13.
7. PECHHOLD. — Mesure de constantes diélectriques d'électrolytes par la méthode de l'ellipsoïde. *Ann. der Phys.*, **83**, (1927), p. 427.
8. DEUBNER. *La constante diélectrique des solutions très diluées.* **84** (1927), p. 429.
9. GRAFFUNDER et WEBER. — *Une méthode de battements pour déterminer la constante diélectrique des liquides conducteurs.* **9** (1931), p. 887.
10. WALDEN et WERNER. — Sur les constantes diélectriques des solutions d'électrolytes. *Zts. für Phys. Chem.*, **129** (1927), 389.
11. VOIGT. — Mesure de constantes diélectriques d'électrolytes par la deuxième méthode de Drude. *Zts. für Phys.*, **44** (1927), p. 70.
12. HELLMANN et ZAHN. — Sur la constante diélectrique des solutions aqueuses étendues d'électrolytes. *Phys. Zts.*, **27** (1926), p. 636.
13. SACK. — *Sur la constante diélectrique des solutions électrolytiques à faible concentration.* **28** (1927), p. 199.
14. SKANCKE et SCHREINER. — *La constante diélectrique des électrolytes dilués.* **28** (1927), p. 597.
15. LATTEY. *La constante diélectrique des solutions diélectrolytes.* *Phil. Mag.*, **41** (1929), p. 829.
16. LATTEY, GATTY et DAVIES. — *Le coefficient de température de la constante diélectrique de l'eau.* **12** (1931), p. 1019.
17. LATTEY et DAVIES. — *L'effet d'électrolytes sur la constante diélectrique de l'eau. I et II,* **12** (1931), p. 1111.

18. LATTEY et DAVIES. — *L'effet d'électrolytes sur la constante diélectrique de l'eau. III et IV*, 13 (1932), p. 444.
19. CARMAN et SMITH. — Une disposition de la méthode électrométrique pour la mesure de la constante diélectrique des électrolytes. *Phys. Rev.*, 30 (1927), p. 922.
20. ASTIN. — *Une nouvelle méthode pour la mesure de la constante diélectrique des liquides conducteurs*. 34 (1929), p. 300.
21. CARMAN, YOUNG et SMITH. — *Méthode électrométrique de zéro pour la mesure de la constante diélectrique des électrolytes*. 34 (1922), p. 1040.
22. JONES et JOSEPHS. — La mesure de la conductivité des électrolytes. *J. amer. Chem. Soc.*, 50 (1928), p. 1049.
23. LUNT et RAU. — La variation de la constante diélectrique de quelques liquides organiques avec la fréquence dans l'intervalle de 1 à 1000 kilocycles. *Proc. Roy. Soc.*, 126 (1930), p. 213.

Nota. — On trouvera une abondante bibliographie à la fin des articles nos 15, 16, 17 et 18.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etat actuel de la télévision.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 juillet 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

